

Transformation of organic molecules by active silicon species

著者	Ikeno Masayuki
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(A), no. 104, 1981. 3. 25
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/2241/5919

【29】

氏 名 (本 籍)	いけ の まさ ゆき 池 野 正 行 (群馬県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 104 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和56年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科 化学専攻
学 位 論 文 題 目	Transformation of Organic Molecules by Active Silicon Species (活性ケイ素種による有機分子の変換)
主 査	筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘
副 査	筑波大学教授 理学博士 大 饗 茂
副 査	筑波大学教授 理学博士 表 美 守
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己

論 文 の 要 旨

有機ケイ素化合物は全く天然に存在しないために、古くから炭素化合物類以の有機ケイ素化合物の合成が試みられてきた。しかし、シラノン、オキサシラシクロプロパン、ジオキサシラシクロペンテンの合成は未だ成功していない。本研究はケイ素の酸素との親和性を利用し、活性ケイ素種の一つであるシリレンと含酸素化合物との反応で、幾つかの未知化合物の合成を試みた。また活性ケイ素種の一つであるジヨードジメチルシランの有機合成試剤としての利用についても検討し、それぞれ6章にまとめたものである。

第一章はアルコキシジシランの気相熱分解反応より生成したシリレンと種々のケトンとの反応を試みている。シリレンはカルボニル基に付加をし、中間体オキサシラシクロプロパンを生成することが明らかとなった。オキサシラシクロプロパンは、この条件下では、Si—C結合の開裂を伴い、1, 3 ジラジカルを生成し、更に、その分子内水素引き抜き、または芳香環への付加反応によって、それぞれシリルエノールエーテルを与えることが明らかになった。より高温での反応ではオキサシラシクロプロパン脱シラノ化によりカルベンを生成することがわかった。

第二章はポリシランの光分解により発生させたシリレンはケトンに付加し、中間体として、オキサシラシクロプロパンを生成することが、アルコールによる捕捉実験により確められた。オキサシラシクロプロパンはケトンと 1 : 1 の付加体を生成する。また二量化も起ることを示している。

第三章における 1, 3—ジオキサー 2—シラシクロペンター 4—エンは、シリレンと α -ジケトン

との反応で得られる。この化合物は空気中の湿気で容易に加水分解する。

第四章はシリレン以外の活性ケイ素種としてジヨードジメチルシランの反応である。ジヨードジメチルシランと脂肪族ケトンとの反応では、期待されたオキサシラシクロプロパン生成物が得られた。エポキシドとの反応では、C—O結合へのシラノンの挿入生成物が得られていない。一方、この反応で、ケトンの還元縮合生成物が高収率で得られた。芳香族ケトンとの反応では、縮合生成物と同時にオレフィンを生成したことを示している。

第五章ではジヨードジメチルシランによる α -アリールアルカノール、 α -ケトールの相当するアルカンへの還元反応である。

第六章はジメチルシリレンに比較し、研究例の少ないジアリールシリレンの研究である。ジメシチルシリレンは2, 2-ジメシチルヘキサメチルトリシランの光反応により高収率で得ることができ、ジメシチルシリレンと種々の酢酸エステルとの反応では、ケテンシリルアセタールの光転位反応により生成したとみられるアルコキシシランと2種類のエステルを得ている。プロピオン酸エステルとの反応では中間体にオキサシラシクロプロパンの転位生成物を得ている。

審 査 の 要 旨

この論文はポリケイ素化合物の光または熱分解により生成する活性な2価ケイ素（シリレン）と含酸素化合物との反応について検討しており、シリレンの反応性ならびにケイ素小員環化合物の性質について論じている。ケイ素化合物は古くから炭素化合物との類似性において検討されてきたが、その性質については、まだ不明な点が多い。2価ケイ素は2価炭素と比較され、有機化合物との反応において興味あるケイ素化合物の合成が期待される。

この研究で高く評価できる幾つかの点をあげてみると次のようなことである。第1にアルコキシシランより生成するシリレンはカルボニル基に付加し、オキサシラシクロプロパンを生成していることである。この小員環化合物は、 α -一位に水素を持たないカルボニル基との反応においてのみ認められている。オキサシラシクロプロパンは同時にアルコール、ケトンと反応し、それぞれ1:1の付加体を生成している。これら新しい事実はケイ素を含む小員環化学の合成とその反応性に対して新しい分野を開いたといえる。

第2として、 α -一位に水素を有するカルボニル化合物とシリレンの反応でシリルエノールエーテルを定量的に生成しており、これは中性条件下での合成的方法として注目される。

第3は高温下でのカルボニル化合物とシリレンの反応では脱酸素反応によるカルベン生成である。ケトンから酸素を1段階で除くことは非常に大変である。

以上カルボニル化合物と活性ケイ素種との反応を利用して、いままで不可能とされた多くの有機ケイ素化合物を容易に、しかも中性条件下で合成出来たことは、今後のケイ素化学の分野に新しい一ページを加えたものと認める。これら研究の一部は既に著名な国際誌に報告されており、高い評

価を受けている。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。